

3. Айвазян С.А. и др. Прикладная статистика: Исследование зависимостей. – М.: Финансы и статистика, 1985. – 487 с.

4. Осыка В.Ф., Кравченко М.С., Станишевский С.А. Методы определения химического и вещественного состава донных осадков // Материалы симпозиума ученых стран-членов СЭВ на тему «Защита вод от загрязнений». – М.: Изд-во секретариата СЭВ, 1990. – С 9-19.

Получено 07.11.2006

УДК 693.54

С.В. НЕСТЕРЕНКО, И.И. ИГНАТОВ, канд. техн. наук

Харьковская национальная академия городского хозяйства

КОРРОЗИОННАЯ АКТИВНОСТЬ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НАКИПНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ТЕПЛООБМЕННОГО ОБОРУДОВАНИЯ

Рассматривается коррозионная активность растворов кислот, которые используются для удаления накипных отложений теплообменного оборудования. Предлагается для снижения коррозионной активности растворов кислот использовать смесь уротропина и 3-формилизопертиоцианата.

Практика эксплуатации оборудования оборотных циклов водопотребления показывает, что оно подвергается «обрастанию» карбонатными отложениями, а также продуктами коррозии. Применяемые методы стабилизации не всегда обеспечивают безнакипный режим эксплуатации оборудования. Поэтому для надежной эксплуатации теплообменного оборудования и обеспечения высокой теплопроводности теплопередающих поверхностей необходимо проводить периодические очистки поверхностей теплообмена от накипных отложений.

Из существующих методов очистки оборудования от накипи и продуктов коррозии наиболее эффективным является химический, основанный на использовании водных растворов кислот или солей слабых оснований и сильных кислот, понижающих рН среды за счет гидролиза.

Выбор кислот и их концентрации определяется как составом карбонатных отложений, так и свойствами продуктов коррозии. При содержании в ржавчине высших оксидов металла или его гидроксидов, а также при включении в накипи больших количеств окисленного металла наиболее полное растворение наблюдается только в водных растворах сильных кислот.

По данным работы [1], закись железа хорошо растворяется во многих кислотах. Высшие окислы железа растворяются только в восстановительной среде при повышенных температурах. Удаление указанных окислов с поверхности оборудования происходит за счет восстановительного процесса на катодных участках.

Анализ экспериментальных данных по растворению накипи доказывает, что в растворах уксусной кислоты (5%-ный раствор), при 60 °С происходит растворение только карбонатов кальция и магния, в 5%-ной фосфорной кислоте – растворяются соли жесткости и низшие окислы и гидроокиси железа. Высшие окислы железа подвергаются полному растворению только в растворах соляной кислоты. Однако ее высокая коррозионная активность требует эффективного ингибирования.

Выполненные исследования по определению агрессивности 2-5%-ных водных растворов соляной кислоты показали, что остаточная скорость коррозии углеродистых сталей при комнатной температуре составляет 10-15 мм/год. Скорость коррозии углеродистой стали в растворах такой же концентрации, приготовленных из ингибированной заводом-изготовителем соляной кислоты, достигает 1,8-4,6 мм/год. Практика использования соляной кислоты показывает, что степень ее ингибирования значительно колеблется. Отмечены случаи поставок потребителю кислоты, в рассмотренных концентрациях которой скорость коррозии углеродистой стали доходит до величины 5,2-8,1 мм/год.

Применяемая для очистки оборудования от накипи и продуктов коррозии ортофосфорная кислота относится также к коррозионноактивным средам по отношению к углеродистым сталям. Экспериментально найденные данные значения скоростей коррозии Ст.3 в 2-10%-ных растворах кислоты представлены в табл.1.

Таблица 1 – Скорость коррозии углеродистой стали в растворах фосфорной кислоты

Концентрация кислоты, (H_3PO_4), %	Температура, °С	Скорость коррозии, мм/год
2	20	2,7
2	40	24,7
5	20	3,3
5	40	35,4
10	20	4,5
10	40	45,9

Из данных табл.1 следует, что без ингибирования растворов фосфорной кислоты применение ее для удаления отложений с поверхностей углеродистых сталей не рекомендуется ввиду интенсивной коррозии.

Таким образом, для безопасного использования водных растворов минеральных кислот в процессах очистки оборудования от накипи и продуктов коррозии главной проблемой является выбор эффективного замедлителя коррозии.

В качестве ингибиторов исследовали новое химическое соединение 3-формилизопертиоцианат (продукт конденсации ксантанового водорода с формальдегидом) [2] и гексаметилентетраамин (уротропин).

Скорости коррозии определяли гравиметрическим методом, а также по значению токов растворения сталей с помощью потенциостата П-5827М. Измерение токов растворения производили в стеклянной трехэлектродной ячейке с разделенными пространствами. Рабочим электродом служила углеродистая сталь, в качестве электрода сравнения использовали хлорид-серебряный электрод, а функции вспомогательного электрода выполняла платиновая пластина.

Силу тока коррозии находили по уравнению [3]

$$I_k = B / R_p.$$

Здесь поляризационное сопротивление $R_p = (d\varphi / di)_{\varphi_k}$, а константа

$$B = \frac{b_a \cdot b_c}{2,303 \cdot (b_a + b_c)}, \text{ где } b_a = d\varphi / d \log I_a \quad b_c = d\varphi / d \log I_c.$$

Экспериментально поляризационное сопротивление рассчитывали по углу наклона i , φ - кривых при потенциале коррозии. Постоянные Тафеля b_a и b_c определяли из поляризационных кривых.

Как следует из рис.1, 2, углеродистые стали 5%-ной соляной кислоты подвергаются интенсивному растворению, что следует из характера изменения поляризационных кривых. В частности, анодные и катодные процессы на электроде протекают с низким перенапряжением, о чем свидетельствует низкое значение поляризационного сопротивления ($R_p = 13,7 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$), а в растворах такой же концентрации, полученных из соляной кислоты, ингибированной заводом-изготовителем (0,12-0,20% уротропина), не наблюдается значительного торможения коррозии. Увеличение концентрации указанного ингибитора в 5%-ной соляной кислоте 0,06-0,08% (что имеет место при разбавлении крепкой кислоты до 5% концентрации) до 0,2% способствует повышению защитного действия до значений 79,2%. Однако остаточная скорость коррозии при такой защите достаточно высока (2,5 мм/год), что вызывает необходимость применения других ингибиторов.

По данным работы [2], наиболее эффективным ингибитором в растворах минеральных кислот является гетероциклический аминоксипирт класса азолидинов. Защитное действие данного ингибитора при его концентрации в кислоте 0,1% составляет 96,4%.

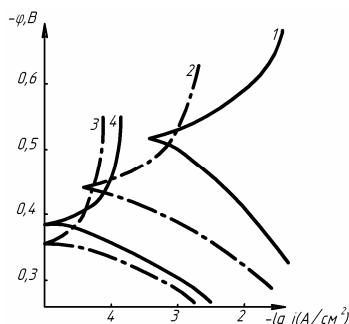


Рис.1 – Влияние добавок ингибиторов на ток коррозии Ст.3 в 5%-ной HCl при 20°C:
1 – 5% HCl без добавок; 2 – то же +0,07% уротропина; 3 – то же +0,10% триформилизопертиоцианата; 4 – то же +0,20% уротропина

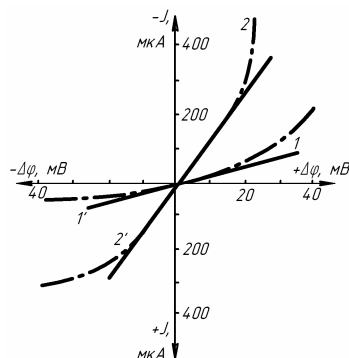


Рис.2 – График изменения силы тока от потенциала для определения поляризационного сопротивления Ст.3 в 5%-ной HCl с ингибитором при 20°C:
1 – 5%-ная HCl + 0,1% ТФ; 2 – 5%-ная HCl

Остаточная скорость коррозии углеродистой стали при введении в рассмотренные кислоты указанного ингибитора, а также уротропина представлена в табл.2, составленной по данным электрохимических измерений при комнатной температуре.

Таблица 2 – Коррозионная стойкость углеродистой стали в ингибированных растворах соляной и ортофосфорной кислот

Состав раствора	Концентрация ингибитора, %	R_p , Ом·см²	B , мВ	$I_{корр}$, мА/см²	K , мм/год	Z , %
5%-ная HCl	-	13,7	16,30	1,190	12,2	-
5%-ная HCl + ТФ* + уротропин	0,10	420	14,40	0,041	0,44	96,4
5%-ная HCl + уротропин	0,04	71,53	16,50	0,230	2,43	79,7
То же	0,20	356	18,40	0,051	0,58	95,2
5%-ная H_3PO_4	-	55,4	16,78	0,314	3,24	-
5%-ная H_3PO_4 + ТФ	0,10	1075	17,20	0,016	0,18	94,4

Примечание. *Ингибитор коррозии триформилизопертиоцианат.

Анализ табличных данных показывает, что очистку металлических поверхностей от продуктов коррозии и накипи без практического разрушения металла можно проводить соляной кислотой с добавкой ингибиторов. Ингибированная фосфорная кислота также не разрушает металл, но она и не растворяет многие компоненты продуктов коррозии, что не обеспечивает хорошую очистку поверхностей от ржавчины.

На основании полученных данных была произведена промышленная очистка теплообменных поверхностей водным раствором 3%-ной соляной кислоты с добавкой 0,1% ингибитора 3-фомилизопертиоцианата и уротропина (0,1%). Контроль степени очистки поверхности металла от продуктов коррозии и накипи производили визуально и по изменению концентрации кислоты, при наличии на очищаемой поверхности ржавчины и накипи. Концентрация кислоты во времени снижается. О полноте очистки судили по постоянной концентрации кислоты в течение 2 ч.

После завершения очистки раствор кислоты нейтрализовали содой до $\text{pH}=7$ и полученную соль сливали в сточную канализацию.

Так как очищаемая поверхность стали является термодинамически неустойчивой как в атмосфере воздуха, так и в водных растворах, быстро окисляется, для сохранения чистоты оборудования в оборотную охлаждающую систему сразу же заливали ингибированный водный конденсат.

Таким образом, предлагаемые растворители накипи на основе сильных кислот являются эффективными и обеспечивают полное и безопасное удаление накипных отложений промышленного оборудования.

Приготовленные растворители накипных отложений на основе растворов соляной и ортофосфорной кислот являются опасными для проведения промывок из-за коррозии оборудования изготовленного из углеродистой стали оборудования. Использование ингибиторов коррозии уротропина и 3-формилизопертиоцианата позволяет снизить коррозионную активность растворителей накипи до безопасных пределов (0,4-0,5 мм/год) по отношению к углеродистой стали.

1. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии. – М.: Химия, 1977. – 243 с.

2. Ингибитор кислотной коррозии: А.с. 518949 СССР / В.Е.Привалов, Е.И.Вайль, А.М.Ханин.

3. Достижения науки о коррозии и технологии защиты от нее. – М.: Металлургия, 1980. – 271 с.

Получено 07.11.2006

УДК 628.33

Т.А.ШЕВЧЕНКО

Харьковская национальная академия городского хозяйства

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ СОЕДИНЕНИЙ ФОСФОРА

Рассматриваются биологические методы удаления фосфора в очищенной сточной воде, эффективность магнитно-реагентной очистки для удаления фосфора.